

⑫ 公開特許公報(A)

平2-48038

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月16日

B 01 J 13/14

8317-4G B 01 J 13/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 開始剤沈着重合法による無機粉体の表面処理方法

⑯ 特 願 昭63-197380

⑰ 出 願 昭63(1988)8月8日

⑱ 発 明 者 伊 藤 睦 弘 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地 富士デヴィソン化学株式会社内

⑲ 発 明 者 長 井 勝 利 山形県米沢市下花沢2-6-61

⑳ 出 願 人 富士デヴィソン化学株式会社 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地

㉑ 代 理 人 弁理士 足 立 勉 外2名

明 細 書

1 発明の名称

開始剤沈着重合法による無機粉体の
表面処理方法

2 特許請求の範囲

1 水媒体中に無機粉体を入れて懸濁させた懸濁液に、 $C_8 \sim C_{18}$ 程度の長鎖のアルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムとを加え、上記無機粉体の表面上に重合反応の開始剤となる難溶性の複塩を沈着して形成し、更にこの懸濁液にビニルモノマを添加して、重合を開始し上記無機粉体表面をポリマで被覆することを特徴とする開始剤沈着重合法による無機粉体の表面処理方法。

2 上記無機粉体として、上記ビニルモノマの径より大きな径の細孔を多数備えた多孔体を用いて、上記細孔内部までポリマで被覆することを特徴とする請求項1記載の開始剤沈着重合法による無機粉体の表面処理方法。

3 多数の細孔を備えた無機粉体の多孔体に、

$C_8 \sim C_{18}$ 程度の長鎖のアルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムとを添加した水系分散剤を、上記多孔体の細孔容積の合計以下の量供給することにより、上記細孔内部に上記水系分散剤を吸蔵させて、上記細孔内部の表面上に重合反応の開始剤となる難溶性の複塩を沈着して形成し、その後ビニルモノマを加えることによって重合を開始して上記細孔内部をポリマで被覆することを特徴とする開始剤沈着重合法による無機粉体の表面処理方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、無機粉体の表面処理方法に関し、特にビニルモノマを用いた開始剤沈着重合法による無機粉体の表面処理方法に関する。

〔従来の技術及びその課題〕

従来より、例えば吸着剤又は酵素の担体等としては、各種の球状樹脂が提案されている。この種の樹脂は素材が有機ポリマのみであるので、耐熱性、耐有機溶剤性、機械的強度等に問題がある。

この様な欠点を補うために、金属酸化物等からなる無機粉体に表面処理を施したものが提案されている。この表面処理の一つの方法としては、シラン系等のカップリング剤を用いて無機粉体の表面を有機物で被覆する方法が知られている。ところがこの方法では、表面処理層が不安定であること、表面処理部位の制御が不可能であること、更に工程が複雑になりコストが高くなることなどの欠点があった。

また、上記カップリング剤を使用する代わりに、ビニルモノマを用いて無機粉体の表面を有機ポリマで被覆しようとする、重合が進むにつれて無機粉体同士が有機ポリマによって結び付けられて凝集してしまい、塊状となった無機粉体しか得られないという課題があった。

また特に、ビニルモノマを用いる場合の問題点は、無機粉体が多孔体である場合に顕著に現れ、上記の凝集によって多孔体の細孔が塞がれてしまうので、細孔の種々の利用ができなくなるという課題が生じていた。

-3-

更に、請求項3の発明は、

多数の細孔を備えた無機粉体の多孔体に、 $C_6 \sim C_{18}$ 程度の長鎖のアルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムとを添加した水系分散剤を、上記多孔体の細孔容積の合計以下の量供給することにより、上記細孔内部に上記水系分散剤を吸蔵させて、上記細孔内部の表面上に重合反応の開始剤となる難溶性の複塩を沈着して形成し、その後ビニルモノマを加えることによって重合を開始して上記細孔内部をポリマで被覆することを特徴とする開始剤沈着重合法による無機粉体の表面処理方法を要旨とする。

ここで、上記無機粉体としては、粒径約 $1\mu m \sim 10mm$ のシリカの他に、チタン、アルミニウム、鉄等の金属酸化物や、金属粉、ガラスビーズ等を用いることができ、その無機粉体が多孔体の場合には、細孔の内径約 $10\text{\AA} \sim 10\mu m$ のものをを用いることができる。

また、 $C_6 \sim C_{18}$ 程度の長鎖のアルキルアンモニウム四級塩としては、セチルトリメチルアンモニウム

本発明は、無機粉体の個々の表面に、有機高分子の被膜を形成することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

即ち上記目的を達するためになされた請求項1の発明は、

水媒体中に無機粉体を入れて懸濁させた懸濁液に、 $C_6 \sim C_{18}$ 程度の長鎖のアルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムとを加え、上記無機粉体の表面上に重合反応の開始剤となる難溶性の複塩を沈着して形成し、更にこの懸濁液にビニルモノマを添加して、重合を開始し上記無機粉体表面をポリマで被覆することを特徴とする開始剤沈着重合法による無機粉体の表面処理方法を要旨とする。

また、請求項2の発明は、

上記無機粉体として、上記ビニルモノマの径より大きな径の細孔を多数備えた多孔体を用いて、上記細孔内部までポリマで被覆することを特徴とする請求項1記載の開始剤沈着重合法による無機粉体の表面処理方法を要旨とする。

-4-

ウムブロミド (CTABr)、オクチルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルトリメチルアンモニウムブロミド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロミド等を用いることができる。

また、上記長鎖のアルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムとのモル比を、 $1:2 \sim 1:4$ に設定すると、反応が好適に行われ、均一な被覆が行われるので望ましい。

上記難溶性の複塩とは、例えば、過硫酸ジ(セチルトリメチルアンモニウム) $\{ [C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3]_2S_2O_8 \}$ である。

更に、上記ビニルモノマの原料としては、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、ブタジエン、イソブレン等を用いることができる。

そして、重合によって生成されるポリマとしては、例えばポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリブタジエン、ポリイソブレン等がある。

また、重合の際に通常の加熱による方法ではな

く、REDOX系の開始剤として、還元剤を添加して反応を開始させてもよい。このREDOX系の開始剤を用いる場合の還元剤としては、 NaHSO_3 やアミン類が好適である。

〔作用〕

請求項1の発明は、

まず無機粉体を水媒体中に入れることによって、無機粉体が浮遊する懸濁液を作成する。そしてこの懸濁液に、 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{18}$ 程度の長鎖のアルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウムとを加え、或は過硫酸カリウムに代わりに過硫酸アンモニウムを加えることにより、無機粉体の表面上に難溶性の複塩を沈着して形成する。次に、この懸濁液にビニルモノマを添加すると、上記無機粉体の表面上の複塩が重合を開始する開始剤の役割をして、無機粉体の表面上でビニルモノマの重合が行われる。それによって無機粉体の表面はビニルポリマによって被覆される。

また、請求項2の発明は、

無機粉体として多数の細孔を備えた多孔体を用

いる方法であり、この多孔体として細孔の径がビニルモノマの径より大きな径なものを採用する。従って、細孔内までビニルモノマが入り込むので、多孔体の外側の表面だけでなく細孔の表面でも重合が行われる。それによって、細孔の表面を含む多孔体の全ての表面がビニルポリマによって被覆される。

請求項3の発明は、

無機粉体として、多数の細孔を備えた多孔体を用いる方法であり、この多孔体に対して、上記 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{18}$ 程度の長鎖のアルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムとを加えた水系分散剤を、多数の細孔容積の合計以下の量だけ供給する。それによって、水系分散剤は多孔体の細孔内部に毛細管現象によって吸蔵されてしまうので、多孔体の外側の表面においては複塩が沈着せずに、細孔の表面のみで複塩が沈着する。従って、この複塩が沈着した多孔体にビニルポリマを加えると、細孔の表面のみで重合が起こり、細孔内のみがビニルポリマで被覆される。

-7-

〔実施例〕

以下に本発明の実施例を説明する。

(第1実施例)

本実施例は、無機粉体として、多数の細孔を有する多孔体のシリカを用い、多孔体の細孔の内部の表面だけでなく多孔体の外側の表面もポリマで被覆するものである。

本実施例に用いる物質を第1表に示し、特にその中のシリカの特徴を第2表に示す。このシリカの測定は周知の分析方法で行った。このうち表面積は窒素吸着法を、細孔容積は水銀ポロシメータを用いて測定した。

第1表

物質名	数 量	単位
シリカ	1.00	g
蒸留水	25.0	ml
CTABr	0.3	mmole
過硫酸カリウム	0.1	mmole
スチレン	3.03	mmole

-9-

-8-

第2表

測定分類	数 量	単位
表面積	106.0	m^2/g
細孔容積	0.91	ml/g
平均細孔径	337.0	Å
平均粒径	7.0	μm

上記物質を用いてシリカにポリマを被覆する処理として、まず蒸留水にシリカを加えて懸濁液を製造し、次に、その懸濁液に長鎖のアルキルアンモニウム四級塩であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTABr) を加え、更に攪拌しながら過硫酸カリウムを加えた。次いでビニルモノマであるスチレンを加えて、50℃の恒温槽の中で24時間重合を行った。その後、クベロンを加えて重合を停止させ、沈殿物をメタノール蒸留水で洗った後に乾燥させた。

この様にしてポリスチレンで被覆した多孔体について上記と同様に測定を行った。その測定結果をシリカベースで第3表に示す。

-10-

第3表

測定分類	数 量	単位
表面積	72.0	m ² /g
細孔容積	0.837	ml/g
ポリスチレン	0.294	g/g

上記処理の後のポリマの被覆状態を調べるために、メチレンブルー水溶液で原料のシリカ及び実施例のシリカを着色したところ、ポリマの被覆前の原料のシリカは着色されたが、被覆後のシリカは全く着色されなかった。これによって、ポリマの被覆は多孔体のシリカの全表面にわたって十分に行われていることが明かである。

また、ポリマの被覆前の状態を示す第2表と被覆後の状態を示す第3表とから明らかなように、被覆後では細孔容積が減少しているので、細孔内にもポリマの被覆が行われていることが確認される。

この様にして製造された本実施例のシリカは、各々のシリカの表面上で重合が行われ、また系中

-11-

実施例と同量の、シリカ、過硫酸カリウム、スチレン等を用い、同様な手順で重合を行った。次にこのシリカの多孔体の被覆の状態を調べ、シリカベースで第5表に示す測定結果を得た。

第5表

測定分類	数 量	単位
表面積	537.0	m ² /g
細孔容積	0.46	ml/g
ポリスチレン	0.152	g/g

上記第4表及び第5表から明らかなように、ポリマの被覆後においても細孔容積が変化していないので、細孔内はポリマで被覆されていないことが明かである。即ち、適当な細孔径の多孔体を選択することによって、細孔以外の多孔体の表面のみを選択的にポリマで被覆することができる。

(第3実施例)

本実施例は、微細なシリカではなく大型の球状シリカの多孔体を用いたものであり、細孔内を含めて全表面にポリマを被覆するものである。

-12-

に存在するCTABrが分散剤としても作用するので、ポリマの被覆の処理中に凝集することがなく、流動性が良好であるという顕著な効果がある。(第2実施例)

本実施例は、無機粉末として、第1実施例と同様にシリカの多孔体を用い、その細孔内以外の多孔体の表面をポリマで被覆するが、細孔内の表面はポリマの被覆を行わないものである。そのための構成として、ビニルモノマの径(約30Å)よりも小さな径(約25Å)を有する細孔を備えた第4表に示すシリカの多孔体を用いる。

第4表

測定分類	数 量	単位
表面積	753.0	m ² /g
細孔容積	0.46	ml/g
平均細孔径	25.0	Å
平均粒径	7.0	μm

上記シリカに対するポリマの被覆の処理は、CTABrを0.6mmole用いる以外は、上記第1実

-12-

本実施例は、第6表に示すように第1実施例の10倍のスケールで処理を行った。尚、この球状シリカの多孔体の特徴を第7表に示す。

第6表

物質名	数量	単位
球状シリカ	10.0	g
蒸留水	250.0	ml
CTABr	3.0	mmole
過硫酸カリウム	1.0	mmole
スチレン	30.3	mmole

第7表

測定分類	数 量	単位
表面積	67.0	m ² /g
細孔容積	1.02	ml/g
平均細孔径	500.0	Å
平均粒径	2.3	mm

そして、上記物質を用いて、第1実施例と同様に重合等の処理を行って、球状シリカに対するポ

リマの被覆を行った。その処理後に、ポリマが被覆された多孔体を2つに割って調べると、多孔体の細孔内の表面及び細孔内以外の表面にもポリマが被覆されていた。

(第4実施例)

本実施例は、上記第3実施例と同様な球状シリカを用いるが、細孔内のみをポリマで被覆するものである。

そのために、以下の第8表に示す分量の物質を調整した。

第8表

物質名	数 量	単 位
球状シリカ	10.0	g
蒸留水	10.0	ml
C T A B r	3.0	mmole
過硫酸カリウム	1.0	mmole
スチレン	30.3	mmole

そして、まずC T A B r 及び過硫酸カリウムを含んだ水媒体の量を、細孔容積の総計よりも少な

い10ml調整する。この水溶液中に球状シリカを加えて混合することにより、水溶液を球状シリカの細孔内に吸蔵させ、そのままの状態約1時間放置する。その後、第3実施例と同様にスチレンを加えて重合を行なってポリマの被覆を行う。

この様にしてポリマを被覆した球状シリカの多孔体を2つに割って調べると、細孔内のみがポリマで被覆されていた。即ち、上記複塩を生成する水媒体の量を調整することにより、多孔体の細孔内のみを選択的にポリマで被覆することができる。

[発明の効果]

本発明は、無機粉体の表面に開始剤を沈着させた後に、ビニルモノマを添加して重合を行うので、径の小さな無機粉体の表面に容易にポリマの被覆を施すことができる。更に無機粉体として多孔体を用いる場合には、多孔体の細孔や開始剤の沈着の際に用いる水媒体の量を調節することにより、細孔内以外をポリマで被覆したり、細孔内のみを選択的に被覆することができる。

代理人 弁理士 足立 勉 (ほか2名)